

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-226600

(43)Date of publication of application : 12.08.2003

(51)Int.Cl.

C30B 29/36

(21)Application number : 2002-027764

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 05.02.2002

(72)Inventor : KATSUNO MASAKAZU

OTANI NOBORU

FUJIMOTO TATSUO

YASHIRO HIROKATSU

(54) SEED CRYSTAL FOR GROWING SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL, SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL INGOT, AND METHODS OF PRODUCING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a good protective film with a good reproducibility, and to provide a seed crystal for growing an SiC single crystal with which the deterioration of the crystal quality caused by the occurrence of voids is suppressed, an SiC single crystal ingot having a good appearance free from structural defects over the whole surface, and methods for producing them with good reproducibilities.

SOLUTION: When the silicon carbide single crystal is grown by a sublimation recrystallization method using the seed crystal, an organic thin film having a thickness within a predetermined range is formed at the rear surface of the growth surface of the seed crystal. Thereby, the departure of atoms from the rear surface is suppressed during growth, and a high quality silicon carbide single crystal ingot having extremely less structural defects can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-226600
(P2003-226600A)

(43) 公開日 平成15年 8 月12日 (2003. 8. 12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード^{*}(参考)

C 3 0 B 29/36

C 3 0 B 29/36

A 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-27764(P2002-27764)

(22) 出願日 平成14年 2 月 5 日 (2002. 2. 5)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(72) 発明者 勝野 正和

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72) 発明者 大谷 昇

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化珪素単結晶育成用種結晶と炭化珪素単結晶インゴット及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 再現性良く良質な保護膜を形成し、ポイド発生による結晶品質劣化を抑制する S i C 単結晶育成用種結晶、および、全面に渡り構造欠陥の存在しない良好な外観を有する S i C 単結晶インゴット、ならびにこれらを再現性良く製造し得る製造方法を提供する。

【解決手段】 種結晶を用いた昇華再結晶法により炭化珪素単結晶を成長させる際に、種結晶の成長面裏面に所定範囲内の厚さの有機薄膜を形成することで成長時の裏面からの原子離脱を抑制し、構造欠陥の極めて少ない高品質な炭化珪素単結晶インゴットを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 種結晶の単結晶成長面の裏面側が有機薄膜で被覆された炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項 2】 前記有機薄膜は有機樹脂からなる請求項 1 に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項 3】 前記有機樹脂は感光性樹脂である請求項 2 に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項 4】 前記有機薄膜の厚さが $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求項 1～3 のいずれか一項に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項 5】 種結晶の単結晶成長面の裏面側が炭素薄膜で被覆された炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項 6】 前記炭素薄膜は、有機薄膜を炭化処理することによって形成されるものである請求項 5 に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項 7】 前記炭素薄膜の厚さが $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求項 5 または 6 に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項 8】 口径が 25 mm 以上である請求項 1～7 のいずれか一項に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項 9】 種結晶の単結晶成長面の裏面側に有機薄膜形成用組成物を塗布し、炭化処理する工程を少なくとも 1 回行うことによって有機薄膜を形成することを特徴とする炭化珪素単結晶育成用種結晶の製造方法。

【請求項 10】 前記有機薄膜形成用組成物の塗布方法がスピコート法である請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】 請求項 9 または 10 に記載の製造方法で作製した、単結晶成長面の裏面側に有機薄膜が形成された種結晶を、前記有機薄膜が炭化する温度以上炭化珪素の昇華温度未満に加熱することで、前記有機薄膜を炭化処理して炭素薄膜にすることを特徴とする炭化珪素単結晶育成用種結晶の製造方法。

【請求項 12】 昇華再結晶法により種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させる工程を包含する炭化珪素単結晶の製造方法であって、前記種結晶として請求項 1～8 のいずれか一項に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶を用いることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 13】 請求項 12 に記載の製造方法で得られた炭化珪素単結晶よりなる炭化珪素単結晶インゴットであって、該インゴットの口径が 25 mm 以上であることを特徴とする炭化珪素単結晶インゴット。

【請求項 14】 請求項 13 に記載の炭化珪素単結晶インゴットを切断、研磨してなる炭化珪素単結晶ウェハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化珪素単結晶育成用種結晶およびその製造方法、ならびに、該種結晶を用いた炭化珪素単結晶の製造方法に関し、加えて、青色発光ダイオードや電子デバイスなどの基板ウェハとなる良質で大型の炭化珪素単結晶インゴットおよびその製造

方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化珪素 (SiC) は、耐熱性及び機械的強度に優れ、放射線に強い等の物理的、化学的性質から耐環境性半導体材料として注目されている。 SiC は、化学組成が同じでも多数の異なった結晶構造を取る結晶多形 (ポリタイプ) 構造を持つ代表的物質である。ポリタイプとは、結晶構造において Si と C の結合した分子を一単位として考えた場合、この単位構造分子が結晶の c 軸方向 ($[0001]$ 方向) に積層する際の周期構造が異なることにより生じる。代表的なポリタイプとしては 6H 、 4H 、 15R または 3C がある。ここで、最初の数字は積層の繰返し周期を示し、アルファベットは結晶系 (H は六方晶系、 R は菱面体晶系、 C は立方晶系) を表す。各ポリタイプはそれぞれ物理的、電気的特性が異なり、その違いを利用して各種用途への応用が考えられている。例えば、 6H は、近年、青色から紫外にかけての短波長光デバイス用基板として用いられ、 4H は、高周波高耐圧電子デバイス等の基板ウェハとしての応用が考えられている。

【0003】しかしながら、大面積を有する高品質の SiC 単結晶を、工業的規模で安定に供給し得る結晶成長技術は、いまだ確立されていない。それゆえ、 SiC は、上述のような多くの利点及び可能性を有する半導体材料にもかかわらず、その実用化が阻まれていた。

【0004】従来、研究室程度の規模では、例えば昇華再結晶法 (レーリー法) で SiC 単結晶を成長させ、半導体素子の作製が可能なサイズの SiC 単結晶を得ていた。しかしながら、この方法では、得られた単結晶の面積が小さく、その寸法及び形状を高精度に制御することは困難である。また、 SiC が有する結晶多形及び不純物キャリア濃度の制御も容易ではない。また、化学気相成長法 (CVD 法) を用いて珪素 (Si) 等の異種基板上にヘテロエピタキシャル成長させることにより立方晶の炭化珪素単結晶を成長させることも行われている。この方法では、大面積の単結晶は得られるが、基板との格子不整合が約 20% もあること等により多くの欠陥 ($\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$) を含む SiC 単結晶しか成長させることができず、高品質の SiC 単結晶を得ることは容易でない。これらの問題点を解決するために、 SiC 単結晶 {0001} ウェハを種結晶として用いて、昇華再結晶を行う改良型のレーリー法が提案されている (Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, Journal of Crystal Growth, vol. 52 (1981) pp.146-150)。この方法では、種結晶を用いているため、結晶の核形成過程が制御でき、また、不活性ガスにより雰囲気圧力を $100 \text{ Pa} \sim 15 \text{ kPa}$ 程度に制御することにより、結晶の成長速度等を再現性良くコントロールできる。改良レーリー法の原理を図 1 を用いて説明する。種結晶となる SiC 単結晶 1 と原料となる SiC 結晶粉末 2 は坩堝 3 (通常黒鉛製) の

中に収納され、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中（13 Pa～13.3 kPa）、2000～2400℃に加熱される。この際、原料となるSiC結晶粉末2に比べ種結晶1がやや低温になるように、温度勾配が設定される。SiC結晶粉末2は昇華後、濃度勾配（温度勾配により形成される）により種結晶1方向へ拡散、輸送される。単結晶成長は、種結晶1に到着したSiC結晶粉末2が昇華してなるガスが種結晶1上で再結晶化することにより実現される。この際、結晶の抵抗率は、不活性ガスからなる雰囲気中に不純物ガスを添加する、あるいはSiC結晶粉末中に不純物元素あるいはその化合物を混合することにより、SiC単結晶構造中の珪素（Si）又は炭素原子（C）の位置を不純物元素にて置換させる（ドーピング）ことで制御可能である。SiC単結晶中の置換型不純物として代表的なものに、窒素（n型）、ホウ素、アルミニウム（p型）がある。キャリア型及び濃度を制御しながら、SiC単結晶を成長させることができる。

【0005】現在、上記の改良レーリー法で作製したSiC単結晶から口径1インチ（25mm）から3インチ（75mm）のSiC単結晶ウエハが切り出され、エピタキシャル薄膜成長、デバイス作製に供されている。

【0006】前述したように、現在、SiC単結晶は、原料からの昇華現象を利用した改良レーリー法により作製されているが、図1を参照しながら説明すると、実際に種結晶1を坩堝3に装着して成長する際に特有の問題が発生する。そうした問題の一つとして、結晶成長時に種結晶1の裏面より種結晶を装着した坩堝蓋4などの坩堝材（黒鉛製）に向けても昇華現象が発生する、ということが挙げられる。通常、種結晶1は、機械的な装着方法によって坩堝蓋4の内側（原料に対面した側）に装着する。この際、機械的な装着方法であることから、厳密に言えば、種結晶1と坩堝蓋4との間には非常に微小であるが間隙（ギャップ）が存在している。結晶成長では、SiC結晶粉末2を昇華させるために2000℃以上の高温を必要とするが、SiC結晶粉末2と同様、種結晶1もSiCであるため、種結晶1の裏面と坩堝蓋4との間に上記したように極僅かでもギャップが存在すると、種結晶1の裏面と坩堝蓋4との間の温度勾配（種結晶裏面の方がより高温となる）の存在により、種結晶1の裏面からSi原子が昇華し、より低温である坩堝蓋4の表面に再結晶する。この結果として、種結晶1の裏面から成長表面にかけて直径5～100μm程度のSiが抜けた穴（ボイド）が発生する。この穴は、Siが抜けたことでCが残存するため、表面が炭化して黒色を呈する。成長表面に到達したボイドは、当然ながら結晶成長に影響を及ぼし、特に、炭化した部分からはマイクロバンプ欠陥と呼ばれる直径0.1～10μm程度の中空欠陥がしばしば発生し、結晶品質を著しく劣化させるという問題がある。また、ボイドは黒色を呈するために、ウ

エハ外観を著しく損ね、ボイドが存在する領域（成長結晶インゴットの底部～中間部にかけて）からサンプルとして取り出せるウエハ枚数が減り、サンプル作製での歩留まりが低下することが問題となっていた。

【0007】種結晶の坩堝材への装着方法としては、砂糖を炭化させて接着材として使用する方法も存在するが、同方法においても上記したボイド発生の問題が同様に発生し、結晶品質劣化につながっていた。

【0008】この問題に対して、E. K. Sanchez, T. Kuhr, V. D. Heydemann, D. W. Snyder, G. S. Rohrer and M. Skowronski, Journal of Electronic Materials, vol. 29, No. 3 (2000) pp. 347-352に報告されているように、種結晶裏面に有機膜である感光レジストを塗布した後に炭化处理（以下、アニールともいう）することで保護膜を形成する方法が提案されている。同報告によれば、種結晶裏面に厚さにして約15μm程度の感光レジストを塗布した後、120℃で5分間乾燥し、高真空下（ 2×10^{-3} Pa以下）にて1200℃（ランプ加熱法により400℃/時の昇温速度で加熱）でアニールすることにより、光沢を有する黒鉛の保護膜が得られる。この保護膜を付けた種結晶を用いて結晶成長を実施したところ、前述した種結晶裏面からのSiの離脱が保護膜により抑制され、ボイド発生が防止された、と報告されている。

【0009】しかしながら、このような手法にて実際に保護膜作製を行ってみると、120℃で5分間乾燥させ、その後の高真空下（ 2×10^{-3} Pa以下）における1200℃（ランプ加熱法により400℃/時の昇温速度で加熱）でアニールした場合、種結晶裏面とレジストとの界面ないしはレジスト内部に空洞が生じる現象が観察された。この空洞発生の原因は、上述の乾燥工程およびアニール工程にてレジストから溶剤が揮発する際に、レジスト内部で発生した有機溶剤ガスが表面に到達して完全に揮発する前にレジストの固化が進行して、ガスが抜け切らずに残留するためである。その結果として、種結晶裏面全面に渡り均一な保護膜が形成されない問題が生じた。このような現象において、発生した空洞が種結晶裏面に接している場合は、結晶成長時に従来ギャップが存在した場合と全く同様の現象としてボイドが発生し、結晶品質が劣化する。また、ガスが種結晶裏面に接しておらずレジスト内部に空洞として残存した場合でも、結晶成長時には、その空洞の存在により種結晶裏面における熱の伝わり方が不均一になり、種結晶面内での温度分布が乱れ、これが原因で結晶成長が良好に行われなくなる、という問題が生じる。このように、E. K. Sanchez等による手法でも、成長結晶の全面に渡り、ボイド発生を抑制することは達成されていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、ボ

イド発生による結晶品質劣化が抑制されたSiC単結晶育成用種結晶およびその製造方法、加えて、全面に渡り構造欠陥の存在しない良好な外観を有するSiC単結晶およびそれから製造されるインゴットならびにこれらを再現性良く製造し得る製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種結晶の保護膜について鋭意検討を加えた結果、上述した従来法において、乾燥および炭化処理にて保護膜から溶剤が揮発する際にガスが抜け切らずに残留する原因は、保護膜の厚さが厚いためであるという知見に基づき、有機薄膜の厚さを厳密に制御することによって、SiC単結晶成長時に発生するボイドの抑制を達成した。

【0012】従って本発明は、以下の手段を要旨とする。

【0013】(1) 種結晶の単結晶成長面の裏面側が有機薄膜で被覆された炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【0014】(2) 前記有機薄膜は有機樹脂からなる(1)に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【0015】(3) 前記有機樹脂は感光性樹脂である(2)に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【0016】(4) 前記有機薄膜の厚さが0.5~5 μ mである(1)~(3)のいずれか一項に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【0017】(5) 種結晶の単結晶成長面の裏面側が炭素薄膜で被覆された炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【0018】(6) 前記炭素薄膜は、有機薄膜を炭化処理することによって形成されるものである(5)に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【0019】(7) 前記炭素薄膜の厚さが0.5~5 μ mである(5)または(6)に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【0020】(8) 口径が25mm以上である(1)~(7)のいずれか一項に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【0021】(9) 種結晶の単結晶成長面の裏面側に有機薄膜形成用組成物を塗布し、炭化処理する工程を少なくとも1回行うことによって有機薄膜を形成することを特徴とする炭化珪素単結晶育成用種結晶の製造方法。

【0022】(10) 前記有機薄膜形成用組成物の塗布方法がスピンコート法である(9)に記載の製造方法。

【0023】(11) (9)または(10)に記載の製造方法で作製した、単結晶成長面の裏面側に有機薄膜が形成された種結晶を、前記有機薄膜が炭化する温度以上炭化珪素の昇華温度未満に加熱することで、前記有機薄膜を炭化処理して炭素薄膜にすることを特徴とする炭化珪素単結晶育成用種結晶の製造方法。

【0024】(12) 昇華再結晶法により種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させる工程を包含する炭化珪素単結晶の製造方法であって、前記種結晶として(1)~

(8)のいずれか一項に記載の炭化珪素単結晶育成用種結晶を用いることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【0025】(13) (12)に記載の製造方法で得られた炭化珪素単結晶よりなる炭化珪素単結晶インゴットであって、該インゴットの口径が25mm以上であることを特徴とする炭化珪素単結晶インゴット。

【0026】(14) (13)に記載の炭化珪素単結晶インゴットを切断、研磨してなる炭化珪素単結晶ウエハ。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明は、種結晶の単結晶成長面の裏面側が有機薄膜で被覆された炭化珪素単結晶育成用種結晶、および、種結晶の単結晶成長面の裏面側が炭素薄膜で被覆された炭化珪素単結晶育成用種結晶である。本発明では、厚さを厳密に制御した良質の有機薄膜、または、該有機薄膜を炭化処理（以下、アニールともいう）して形成される炭素薄膜を種結晶の単結晶成長面の裏面側に作製することによって、結晶成長時に種結晶裏面からのSi原子の昇華を抑制し、結晶成長時のボイド発生を抑制することができる。

【0028】以下、図2~4を用いて、本発明における有機薄膜を形成する効果を説明する。図2は、有機薄膜によるボイド発生抑制機構を説明するための概略図であって、(a)は種結晶成長坩堝の一部の断面図であり、(b)は成長結晶および種結晶と蓋との間部分の拡大図であり、(c)はさらに有機薄膜を被覆した場合の同部分の拡大図である。結晶成長は、図2(a)に示したように、黒鉛製坩堝蓋にネジ等により機械的に種結晶を装着して行われる。この際、種結晶裏面と装着される坩堝蓋との間には、図2(b)で示したように、実際には μ m単位レベルの微小ギャップが存在する。このギャップが存在することで、結晶成長時に種結晶裏面からSi原子が昇華し、より低温である坩堝蓋表面に再結晶する。この結果として種結晶裏面から成長表面にかけて、Si原子が抜けたことによって生じる直径5~100mm程度の穴（ボイド）が発生する。そこで図2(c)に示すように種結晶裏面に有機薄膜を形成すると、昇華しようとするSi原子がブロックされて抜けなくなるために、ボイドの発生が抑制される。

【0029】次に図3を参照しながら、本発明において、厚さの薄い有機薄膜を形成することによる効果を説明する。図3(a)は、従来の厚い保護膜（15 μ m）を形成した場合の断面図であり、(b)は本発明の有機薄膜（5 μ m以下）を形成した場合の断面図である。図3(a)で示すように保護膜が厚い場合（15 μ m）、乾燥中に膜内部で有機溶剤の揮発により発生したガスが表面に達する過程で、ガスが抜けきらない間に保護膜の表面固化が進行し、ガスが膜内部に残留する。この結果として、ガスの残留した位置（種結晶裏面に接した部

分、あるいは、膜内部に存在し種結晶裏面には接していない位置)で空洞が形成される。この空洞は、その後のアニールによる有機薄膜の炭化処理を行っても残存してしまい、これに加えてさらにアニールにおいても新たにガスが発生するため、さらに空洞が発生する。上述した空洞が種結晶裏面に接している部分により種結晶裏面の上に部分的に空間が提供され、結晶成長時にSi原子がその空間へ向かって昇華し得るため、結果としてボイドが発生し、結晶品質が劣化する。また、空洞が種結晶裏面に接しておらず炭化薄膜内部に残存した場合でも、結晶成長時には、空洞の存在により種結晶裏面における熱伝導の状態が変化するため、種結晶面内での温度分布が乱れる原因となる。さらに、空洞の熱膨張による影響で、結晶成長表面に応力歪が印加される現象も重なり、これらの原因で結晶成長条件が乱れ、結晶品質が低下する。

【0030】これに対して、図3(b)に示すように本発明で用いられる有機薄膜の場合、乾燥およびアニール中に発生したガスは、有機薄膜の厚さが充分薄いために、有機薄膜が固化する前に全て表面に抜けていくため、空洞の発生に至らず、無孔の緻密な保護膜が得られる。この緻密な保護膜を形成した種結晶を用いた結晶成長は、種結晶裏面全面が緻密な保護膜に覆われるため、結晶全面に渡りボイドの発生が完全に抑えられる。同時に、当該保護膜は、中に全く空洞がなく、厚さも均一であり、緻密であるため、熱伝導に関してもウエハ裏面の全体で均一であり、結晶成長時の温度分布に悪影響を与えることが無い。これらの結果として、成長時の結晶品質劣化を防止できるとともに、インゴット当たりから取り出せるウエハ枚数の歩留りも向上できる。このような観点において、本発明で用いられる有機薄膜の厚さは、上記効果を実現しうる厚さであれば特に限定されず、有機薄膜の材料や反応条件等に合わせて適宜調節されることが好ましいが、具体的には、0.5~5μmであることが好ましい。有機薄膜の厚さが5μm以下であれば、従来薄膜内に空洞が生じる原因であった乾燥またはアニール中に有機溶剤が揮発することにより生じるガスが、乾燥またはアニール中に有機薄膜が固化する前にほとんど揮発し膜中へ残留することを抑制するので、空洞発生を防止することができるからである。また、有機薄膜の厚さはより薄い方が有機溶剤を揮発させる時間が短縮できるため好ましく、例えば2μm、または1μmである。しかしながら、厚さを薄くし過ぎると、全面が完全に被覆されず連続的な膜が得られなくなるため、少なくとも厚さ0.5μmを確保することが好ましい。

【0031】本発明における有機薄膜を構成する材料は、薄膜を形成し得る有機物質(以下、「有機薄膜製造用組成」と称する)であれば特に限定されないが、有機樹脂からなることが好ましい。有機樹脂としては半導体素子作製時に使用されているものであればいずれも使

用可能であるが、例えば、アクリル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂など各種樹脂に加えて、感光性樹脂が挙げられ、特に感光性樹脂がスピンコート法による塗布条件が確立されており、厚さ制御が容易であるため好ましい。該感光性樹脂とは、光の作用で架橋または分解する樹脂であり、従来周知のものがいずれも使用可能である。なかでも好ましくは半導体素子作製時に使用されているフォトレジストであり、ポジ型、ネガ型のいずれでも使用できる。

10 【0032】次に、本発明の炭化珪素単結晶育成用種結晶の具体的な作製方法を示す。種結晶として使用される単結晶基板の口径としては、成長結晶から切り出したウエハとしてその後の半導体素子作製プロセスに適した十分な大きさを有するものであればよいが、好ましくは結晶口径が25mm以上のSiC種結晶を用いる。

20 【0033】次に該種結晶裏面側に上記有機薄膜製造用組成物を塗布し有機薄膜を形成する。塗布方法は、従来周知の方法が用いられ得るが、特に、十分に薄くかつ均一な薄膜を形成することのできるスピンコート法が好ましい。以下、スピンコート法を用いて該組成物を塗布する実施形態について詳述する。

30 【0034】まず種結晶をホルダーに吸着させ、所定の回転速度にて回転させながら有機薄膜製造用組成物を滴下し、所定時間保つことにより、厚さを薄くかつ均一に制御した薄膜が形成される。薄膜形成の回転速度としては、種結晶全面に渡る均一性を確保するために、一次の回転速度を50~500回転/分として、時間にして5~30秒間、二次の回転速度を1000~10000回転/分として、時間にして15~60秒間の範囲内で調節して行なうことが望ましく、このような条件において、十分に薄くかつ均一な薄膜を形成することができ

る。

【0035】続いて、得られた有機薄膜を乾燥することによって固化させる。ここで乾燥の温度および時間は、有機薄膜の材料や厚さによって適切に選択することが好ましい。具体例を挙げれば、通常、120℃にて乾燥する場合、揮発に要する時間は、厚さ5μmで15分間、厚さ2μmで8分間、厚さ1μmで3分間であるが、この限りではない。

40 【0036】本発明において、上述したように有機薄膜形成用組成物を塗布し、形成された有機薄膜を乾燥する工程は少なくとも1回行われるが、この工程(すなわち塗布および乾燥)を複数回繰り返して有機薄膜を所定の膜厚に調整しても良い。しかしながらあまり回数を増やすと種結晶の準備に時間がかかり過ぎるため、通常は2~3回程度の繰り返しの留めるのが好ましい。

50 【0037】さらに本発明は、上述したように形成された有機薄膜を、さらに炭化処理(アニール)することによって、有機薄膜を炭化し、炭素薄膜を形成することを特徴とする。上記有機薄膜をアニールして炭化薄膜を形

成する工程は、通常、単結晶成長を行う坩堝に、上記有機薄膜が形成されている種結晶をセットした状態で行われることが効率がよい。この状態でアニールを行う場合、単結晶成長工程前に行っても良いし、単結晶成長工程における昇温工程と同時に行って良い。以下、単結晶成長工程前にアニール処理する場合を具体的に説明する。まず上述したように裏面側に有機薄膜が形成された種結晶を、黒鉛製坩堝中に装着し、該坩堝を断熱材で被覆した後、真空装置内で真空排気する。続いて、該種結晶をアニールすることで、前記有機薄膜を炭化処理して炭素薄膜にする。上記したアニールは、種結晶を、好ましくは前記有機薄膜が炭化する温度以上炭化珪素の昇華温度以下、具体的には、1200～2000℃の範囲の温度まで上昇させることによってなされることが好ましい。なお上記アニールにおける温度の上昇速度は、特に限定されないが、15分から90分の範囲内で室温から2000℃まで上昇させることが良好な炭素薄膜を形成するために好ましい。このアニールにより、種結晶裏面を被覆する有機薄膜は炭化して、保護膜としての炭素薄膜が形成される。アニールにおける圧力は、特に限定されないが、高真空排気下（ 10^{-3} Pa 以下）～13.3 kPa の範囲内であることが好ましく、この範囲で安定した炭化処理が可能である。

【0038】以上述べた、乾燥による有機溶媒の揮発およびアニールによる炭化工程において、あらかじめ塗布した有機薄膜の厚さ自体は変化しないため、上記アニール後の炭素薄膜の厚さは、上述した有機薄膜形成組成物の好ましい塗布厚さ同様に0.5～5 μmでありうる。以上の方法により、ガスによる空洞発生を抑制することによって、所定の厚さを有し且つ厚さ均一性の優れた炭素薄膜が得られる。

【0039】またアニール処理は、単結晶成長工程における昇温工程と有機薄膜のアニール処理とを兼ねてもよい。この場合、有機薄膜を有する種結晶を炭化処理をしないでそのまま用いることができるために、プロセス時間が短縮できる利点がある。

【0040】また本発明は、昇華再結晶法により種結晶上にSiC単結晶を成長させる工程を包含するSiC単結晶の製造方法であって、前記種結晶として前述したSiC単結晶育成用種結晶を用いることを特徴とするSiC単結晶の製造方法である。以下、詳細に説明する。上記の方法によって得られた有機薄膜または炭素薄膜を有する種結晶（SiC単結晶）を用いて、従来の技術にて詳述した改良レーリー法にて単結晶成長を行なう。種結晶となるSiC単結晶と原料となるSiC結晶粉末を黒鉛製坩堝中に配置する。その後、高真空排気（ 10^{-3} Pa 以下）した後、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中（13.3 Pa～13.3 kPa）にして、2000～2400℃まで昇温させ、SiC結晶粉末を昇華させる。SiC結晶粉末が昇華してなるガス（以下、原料ガス）は、

濃度勾配（温度勾配により形成される）により、種結晶方向へ拡散、輸送される。単結晶の成長は、種結晶に到着した原料ガスが種結晶上で再結晶化することにより実現される。このとき、種結晶の裏面は保護膜である有機薄膜または炭素薄膜に覆われていて、裏面側からのSi原子の昇華が防止されるので、高品質のSiC単結晶が製造される。

【0041】また本発明は、上記製造方法で得られたSiC単結晶よりなるSiC単結晶インゴットであって、該インゴットの口径が25 mm以上であることを特徴とする。当該SiC単結晶インゴットは、全面に渡りボイド（直径5～100 μmの大型孔欠陥）発生が無く、結晶品質が良好であるという特徴を有する。そのため、このインゴットから切り出せるウエハの良品割合を高めることができ、SiC単結晶ウエハの生産性を大幅に向上できる。そして、このインゴットを切断、研磨して得られるSiC単結晶ウエハにもボイドが無く、このウエハ上に作製される半導体素子の歩留まりを向上することができる。

【0042】次に図4を用いて本発明のSiC単結晶を成長させ、SiC単結晶を製造する方法を説明する。図4は、本発明で用いる単結晶成長装置であり、種結晶を用いた改良型レーリー法によってSiC単結晶を成長させる装置の一例である。まず、この単結晶成長装置について簡単に説明する。結晶成長は、種結晶（ここではSiC単結晶）1の上にSiC結晶粉末2を昇華再結晶化させることにより行われる。種結晶1は、黒鉛製の坩堝3の坩堝蓋4の内面に取り付けられる。SiC結晶粉末2は、坩堝3の内部に充填されている。このような坩堝3は、二重石英管5の内部に、黒鉛の支持棒6により設置される。坩堝3の周囲には、熱シールドのための黒鉛製フェルト7が設置されている。二重石英管5は、真空排気装置11により高真空排気（ 10^{-3} Pa 以下）することができ、かつ内部雰囲気ガスをガス流量調節計10によりArガス等で圧力制御することができる。また、二重石英管5の外周には、ワークコイル8が設置されており、高周波電流を流すことにより坩堝3を加熱し、SiC結晶粉末2及び種結晶1を所望の温度に加熱することができる。坩堝温度の計測は、坩堝上部及び下部を覆う黒鉛製フェルト7の中央部に直径2～4 mmの光路を設け、坩堝上部及び下部からの光を取り出し、二色温度計を用いて行う。坩堝下部の温度を原料温度（ここではSiC結晶粉末の温度）、坩堝上部の温度を種温度とする。製造装置へのガス配管9へは、内部雰囲気制御用のArガスのほかに各種ドーピング用ガスが、ガス流量調節計10を通して導入される。導入ガスは、11の真空排気装置にて排気され、ガス圧力調整は、同排気装置での排気量を排気量可変バルブ（図示せず）により調節することで行われる。

【0043】

【実施例】以下、本発明の炭化珪素単結晶育成用種結晶と炭化珪素単結晶インゴット及びこれらの製造方法について、実施例をあげて説明する。

【0044】まず、種結晶として、口径50mmのSiC単結晶ウエハを用意した。種結晶は、有機薄膜製造用組成物をむら無く均一に塗布できるように、エタノール中にて5分間十分に超音波印加下で洗浄した。このウエハを、成長時に裏面となる側を上にしてスピンの回転ホルダー（真空チャック吸着式）にセットした。有機薄膜を形成するための感光性樹脂として、ポジ型およびネガ型の感光性樹脂をそれぞれ用いた。上記感光性樹脂は、スポイトにて必要量を吸い取って準備した。次に、スピンの回転速度及び時間は、一次回転が200回転/分にて10秒間、二次回転が7500回転/分にて30秒間とした。この設定により、ウエハ全面に渡り厚さ約1μmの有機薄膜製造用組成物が塗布された。スポイトによる上記感光性樹脂の滴下は、二次回転に入った後でウエハ中央部分に滴下した。回転終了後、光照射下における目視確認により、ウエハ全面に渡りむら無く有機薄膜が形成されていることが確認できた。次に、この有機薄膜が形成されたウエハを恒温加熱炉中にて120℃で3分間加熱し、有機薄膜を乾燥した。同工程により感光性樹脂中に含まれる有機溶剤を揮発させる、いわゆる脱ガスが行なわれるが、この際に感光性樹脂厚さが1μmと十分薄いため、ガスの離脱中に感光性樹脂の固化が完了してしまうことによる有機薄膜中の空洞発生は抑制され、ウエハ裏面全面に渡り均一かつ緻密な保護膜が形成された。乾燥後、ウエハは自然冷却した。

【0045】以下、図4を参照しながら続きの工程を説明する。上記で得られたウエハを種結晶とした。該種結晶1を、黒鉛製の坩堝3の蓋4の内面に機械的な装着方法にて取り付けた。坩堝3の内部には、SiC結晶粉末2を充填した。次いで、SiC結晶粉末2を充填した坩堝3を、種結晶1を取り付けた蓋4で閉じ、黒鉛製フェルト7で被覆した後、黒鉛製の支持棒6の上に乗せ、二重石英管5の内部に設置した。そして、石英管の内部を真空排気装置11で真空排気した後、ワークコイル8に電流を流し、30分間かけてSiC結晶粉末2の温度を2000℃まで上げた。この工程において有機薄膜の炭化が行なわれた。その後、ガス流量調節計10によって雰囲気ガスとしてArガスを流量 $2.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{sec}$ で流入させ、石英管内圧力を約80kPaに保ちながら、原料温度（ここではSiC結晶粉末の温度）を目標温度である2400℃まで上昇させた。成長圧力である1.3kPaには約30分かけて減圧し、その後約20時間成長を続けた。この際の坩堝内の温度勾配は15℃/cmで、成長速度は約1mm/時であった。得られた結晶の口径は51mmで、高さは20mm程度であった。

【0046】こうして得られた、種結晶裏面に保護膜としてポジ型およびネガ型感光性樹脂を用いたSiC単結晶インゴット両方からウエハを切り出して観察したところ、いずれのインゴットからも、種結晶の直上からボイドが全く発生していない、目視にて非常に透明である結晶品質良好なウエハが得られることが確認できた。

【0047】これに対して、保護膜の無い種結晶により成長した場合は、ウエハ全面に渡りほぼ均一に高い密度（約100個/cm²）にてボイドが発生した。また、比較として、スプレーや刷け等を用いて塗布した厚さ15μmの有機薄膜から形成した保護膜を形成した種結晶を用いて成長した場合、保護膜無しの場合と比較してボイド発生密度は低減するが、保護膜内部に生成した空洞の影響により局所的にボイドが発生する個所が存在し、ウエハ全面に換算した場合約10個/cm²程度のボイド発生が観察された。すなわち有機薄膜形成用組成物を塗布するにはスピンの回転法が好ましいことがわかった。以上の結果より、厚さを薄く制御した有機薄膜または炭素薄膜からなる保護膜を用いた種結晶により得られたSiC単結晶インゴットは、高品質であることが確認できた。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、種結晶を用いた改良型レーリー法において、結晶成長時に種結晶裏面に成長時の裏面からのSi原子の昇華を防止できる保護膜（厚さ5μm以下）を形成することで結晶中でのボイド生成を抑制することができる。形成する有機薄膜の厚さを薄く制御することで、塗布後のアニール処理中にガス発生による種結晶裏面での空洞発生を防止することができ、同種結晶による結晶成長時にボイド発生が完全に抑えられる。また本手法では、有機薄膜塗布後のアニール処理は恒温炉中120℃、15分のみで十分であり、その後高真空下における特別な処理は不要であるため、非常に簡便な方法である。この様にして得られた結晶は、結晶全体に渡り混入欠陥の無い高品質SiC単結晶であり、同インゴットから高品質単結晶ウエハを多数枚取り出すことができるため、生産性にも非常に優れた手法と言える。

【0049】このようなSiC単結晶ウエハを用いれば、電気的特性の優れた高耐圧・耐環境性電子デバイス、光学的特性の優れた青色発光素子、を製作することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 改良レーリー法の原理を説明するための概略図である。

【図2】 種結晶裏面からのSi原子の昇華によるボイド形成機構、及び保護膜によるボイド形勢防止機構の説明図である。

【図3】 有機薄膜形成後乾燥する段階で生じるガス発生及びそれによる空洞形成の、有機薄膜の厚さが及ぼす

影響を説明する図である。

【図4】 本発明の炭化珪素単結晶の製造方法に用いられる単結晶成長装置の一例を示す概略図である。

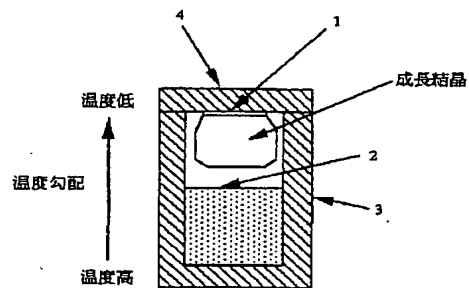
【符号の説明】

- 1 種結晶
- 2 SiC結晶粉末
- 3 坩埚
- 4 坩埚蓋

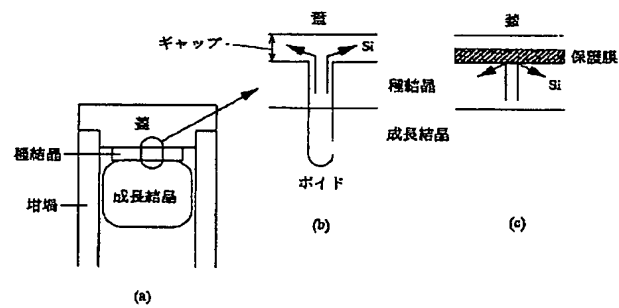
- * 5 二重石英管
- 6 支持棒
- 7 黒鉛製フェルト
- 8 ワークコイル
- 9 ガス配管
- 10 ガス流量調節計
- 11 真空排気装置

*

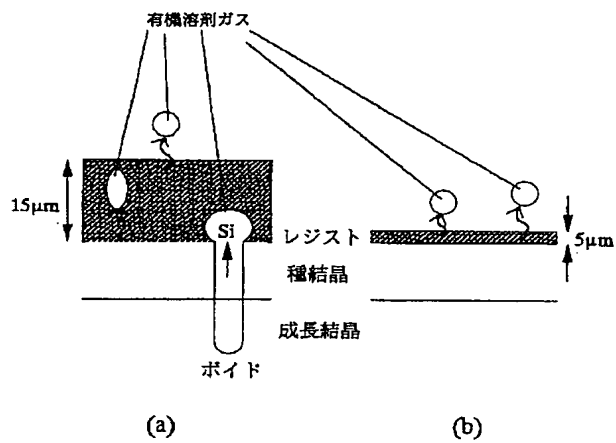
【図1】



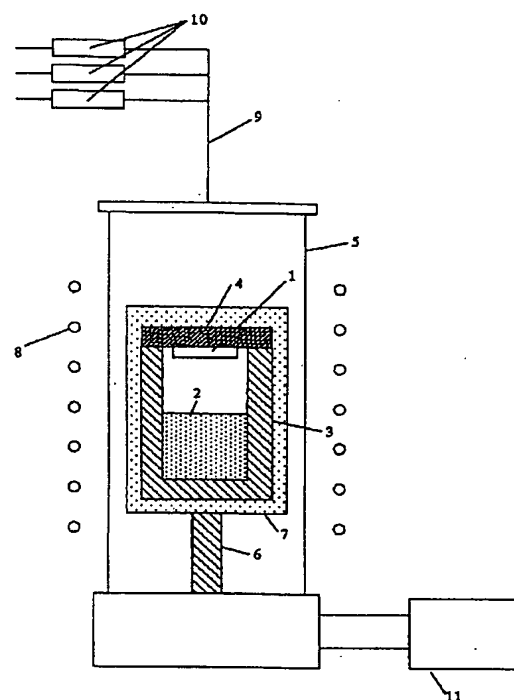
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤本 辰雄
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 矢代 弘克
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE08 DA02 DA18 DA19
EA02 ED01 ED04 HA02 HA06
HA12 SA04